

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

Reference 7

DIALOG(R)File 350:Derwent WPIX

(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012212403

WPI Acc No: 1999-018509/199902

Functional inorganic coating composition - contains tetrafunctional
silicone resin contg. hydrolysis polycondensation product derived from
tetrafunctional hydrolysable organosilane, and a curing promoter

Patent Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC WORKS LTD (MATW)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 10287846	A	19981027	JP 9794243	A	19970411	199902 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9794243 A 19970411

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 10287846	A	13	C09D-183/04	

Abstract (Basic): JP 10287846 A

A functional inorganic coating composition (P1) contains
tetrafunctional silicone resin (A) contg. hydrolysis polycondensation
prod. (A1) derived from tetrafunctional hydrolysable organosilane (A2)
of formula SiX_4 ; X = the same or different hydrolysable gps., and
curing promoter (B), and a content of (A) as solids is less than or
equal to 50 wt. % in (P), and a content of (B) is 2-80-pts. wt. to 100

pts. wt. of solids of (A) and (B).

Also claimed is a functional coated prod. (P2) having on the surface of a substrate (C) a coating film consisting of a cured coating layer thinner than or equal to 1 micron formed from (P1).

Also claimed are various applications of (P2).

Preferably (B) is titanium oxide. (2) The titanium oxide is titanium oxide sol. (3) The titanium oxide sol is sol of organic solvent dispersion type. (4) (C) is an substrate selected from the gps. of inorganic substrates, organic substrates, and inorganic/organic composite substrates opt. having at least one inorganic material base coating layer and/or at least one organic material base coating layer and composite and laminated substrates composed of at least two of them. (5) In (4), (C) is an substrate selected from the gps. of metals, glass, porcelain enamel, ceramics, cement, concrete, wood, lumber, plastics, and inorganic fibre reinforced plastics, opt. having at least one inorganic material base coating layer and/or organic material base material coating layer and composite and laminated substrates composed of at least two of them. (6) In (4) and (5), at least one inorganic material base coating layer and/or at least one organic material base coating layer is primer layer(s).

USE - (P1) is suitable for mfg. (P2). (P2) is suitable for various applications like building related members, pref. based on glass substrate, building gates, gate piers for them, building walls, members for building walls, windows, pref. for lighting, window frames for them, cars, machines, members related with roads including traffic signs, advertisement pillars, lighting fixtures, members for them that were made from at least one kind of material selected from the gp. of glass, resin, metals, and ceramics.

ADVANTAGE - (P1) is excellent in film forming properties, partic. so thin films that they hardly causes cracking and cures fast and films formed from it have excellent anti-fogging properties and stain-proof properties.

Dwg. 0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-287846

(43) 公開日 平成10年(1998)10月27日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I	
C 0 9 D 183/04		C 0 9 D 183/04	
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	Z
7/00		7/00	D
7/14		7/14	L
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04	M
審査請求 未請求 請求項の数24 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			
(21) 出願番号	特願平9-94243	(71) 出願人	000005832 松下電工株式会社 大阪府門真市大字門真1048番地
(22) 出願日	平成9年(1997)4月11日	(72) 発明者	高濱 孝一 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
		(72) 発明者	井上 稔 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
		(72) 発明者	池永 順子 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 松本 武彦

(54) 【発明の名称】 機能性無機塗料、それを用いた塗装品およびそれらの用途

(57) 【要約】

【課題】 製膜しやすいとともに、クラックが生じにくい程度に薄い膜を形成可能で、硬化速度が速く、形成された塗布硬化被膜が防曇性、防汚性等に優れる機能性無機塗料と、それを用いた塗装品と、それらの用途を提供すること。

【解決手段】 機能性無機塗料は、塗料全量に対し、全縮合化合物換算固形分として50重量%以下の4官能シリコーンレジンと、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100重量部に対し、2～80重量部の硬化促進剤とを含む。塗装品は、基材の表面に上記塗料の厚さ1μm以下の塗布硬化被膜を備える。

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式 $\text{SiX}_4 \cdots (1)$

(ここでXは同一または異種の加水分解性基を示す) で表される4官能加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物を含む4官能シリコーンレジンと、硬化促進剤とを含有してなり、前記4官能シリコーンレジンの配合量が、塗料全量に対し、全縮合化合物換算固形分として50重量%以下の割合であり、前記硬化促進剤の配合量が、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100重量部に対し2~80重量部の割合である、機能性無機塗料。

【請求項2】前記硬化促進剤は酸化チタンである、請求項1に記載の機能性無機塗料。

【請求項3】前記酸化チタンは酸化チタンゾルである、請求項2に記載の機能性無機塗料。

【請求項4】前記酸化チタンゾルは有機溶媒分散タイプである、請求項3に記載の機能性無機塗料。

【請求項5】基材の表面に、請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜からなる塗装層を備えた機能性塗装品。

【請求項6】前記基材は、無機質基材、有機質基材、無機有機複合基材、これらの基材のうちのいずれかの表面に少なくとも1層の無機物被膜および/または少なくとも1層の有機物被膜を有する塗装基材の各単独材料、これらのうちの少なくとも2つを組み合わせる複合材料、および、これらのうちの少なくとも2つを積層してなる積層材料からなる群の中から選ばれている、請求項5に記載の機能性塗装品。

【請求項7】前記基材は、金属、ガラス、ホーロー、セラミックス、セメント、コンクリート、木、木材、プラスチック、無機繊維強化プラスチック、これらの基材のうちのいずれかの表面に少なくとも1層の無機物被膜および/または少なくとも1層の有機物被膜を有する塗装基材の各単独材料、これらのうちの少なくとも2つを組み合わせる複合材料、および、これらのうちの少なくとも2つを積層してなる積層材料からなる群より選ばれている、請求項6に記載の機能性塗装品。

【請求項8】前記塗装基材が表面に有する前記被膜はプライマー層である、請求項6または7に記載の機能性塗装品。

【請求項9】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた建物関連部材。

【請求項10】ガラスである請求項9に記載の建物関連部材。

【請求項11】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた建物用門。

【請求項12】請求項11に記載の門に使用するための門柱。

【請求項13】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた建物用塀。

【請求項14】請求項13に記載の塀に使用するための部材。

【請求項15】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた窓。

【請求項16】採光窓である請求項15に記載の窓。

【請求項17】請求項15または16に記載の窓に使用するための窓枠。

【請求項18】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた自動車。

【請求項19】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた機械装置。

【請求項20】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた道路周辺部材。

【請求項21】交通標識として用いられる請求項20に記載の道路周辺部材。

【請求項22】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた広告塔。

【請求項23】請求項1から4までのいずれかに記載の機能性無機塗料の厚さ1 μm 以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に備えた照明器具。

【請求項24】請求項23に記載の照明器具に用いられ、ガラス、樹脂、金属およびセラミックスからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の材料からなる部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、防曇性、防汚性、耐候性、耐久性、塗膜強度等の機能に優れた被膜を形成することのできる機能性無機塗料と、それを用いた機能性塗装品と、それらの用途に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、耐候性、耐久性等に優れた塗料としては、たとえば、シリコーンレジンベースレジン(バインダー樹脂)として含むシリコーン系無機塗料が知られている。この無機塗料に含まれるシリコーンレジンとは、たとえば、加水分解性オルガノシランを加水分解・重縮合することにより得られる。原料の加水分解性オルガノシランとしては、ジメチルジメトキシシラン等の2官能のもの、メチルトリメトキシシラン等の3官能のもの、テトラエトキシシラン(TEOSまたはテトラエチルオルトシリケートとも言う)等の4官能のものがある。

【0003】しかし、このようなシリコーン系無機塗料

には、下記の問題点があった。シリコーンレジンとして、2官能および／または3官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物だけしか含まない場合は、得られる塗膜が柔らかすぎて塗膜強度が不足するとともに、塗膜表面の水濡れ性が不十分のため塗膜表面が水滴により曇りやすかったり汚れやすかったりする。

【0004】一方、シリコーンレジンとして、4官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物を含む場合は、上述した2官能および／または3官能のみの場合と比べて、塗膜強度および塗膜表面の水濡れ性が向上する。これらの特性は、シリコーンレジンとして、4官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物のみを含む場合に最も優れる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、シリコーンレジンとして4官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物のみを含む塗料は、4官能シリコーンレジンが嵩高いため製膜するのは困難であるとともに、たとえ製膜できても通常の塗膜厚では固すぎてクラックが生じやすい。また、4官能シリコーンレジンの立体障害等の理由により塗膜の硬化速度が遅く、特に常温では硬化させるのに非常に長い時間がかかる。

【0006】これに対し、2官能および3官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物は、塗膜の柔軟性を向上させる効果を持つとともに、4官能のものと比べて硬化速度が速いため、4官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物に、2官能および／または3官能の加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物を添加して用いられることがほとんどである。

【0007】しかし、2官能および／または3官能のものを添加すると、その分、塗膜表面の水濡れ性が低下する。そのため、塗膜表面の水濡れ性の点では、シリコーンレジンとして4官能のもののみを含む塗料が最も理想的である。そこで、本発明の課題は、シリコーンレジンとして4官能のもののみを含むにも関わらず、製膜しやすいとともに、クラックが生じにくい程度に薄い膜を形成可能で、硬化速度が速く、形成された塗布硬化被膜が防曇性、防汚性、耐候性、耐久性、塗膜強度等の機能に優れる機能性無機塗料と、それを用いた機能性塗装品と、それらの用途を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するため、本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、4官能のシリコーンレジンの濃度を薄くすれば製膜しやすいとともに、クラックが生じにくい程度に薄い膜を形成可能であることと、硬化促進剤を添加すれば硬化速度が速くなることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち、本発明の機能性無機塗料は、一般式 $\text{SiX}_4 \cdots (1)$

(ここでXは同一または異種の加水分解性基を示す)で

表される4官能加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物を含む4官能シリコーンレジンと、硬化促進剤とを含有してなり、前記4官能シリコーンレジンの配合量が、塗料全量に対し、全縮合化合物換算固形分として50重量%以下の割合であり、前記硬化促進剤の配合量が、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100重量部に対し2～80重量部の割合である。

【0010】前記硬化促進剤は酸化チタンであることが好ましい。前記酸化チタンは酸化チタンゾルであることが好ましい。前記酸化チタンゾルは有機溶媒分散タイプであることが好ましい。本発明の機能性塗装品は、基材の表面に、本発明の機能性無機塗料の厚さ1μm以下の塗布硬化被膜からなる塗装層を備える。

【0011】前記基材は、無機質基材、有機質基材、無機有機複合基材、これらの基材のうちのいずれかの表面に少なくとも1層の無機物被膜および／または少なくとも1層の有機物被膜を有する塗装基材の各単独材料、これらのうちの少なくとも2つを組み合わせる複合材料、および、これらのうちの少なくとも2つを積層してなる積層材料からなる群の中から選ばれていることが好ましい。

【0012】前記基材は、金属、ガラス、ホーロー、セラミックス、セメント、コンクリート、木、木材、プラスチック、無機繊維強化プラスチック、これらの基材のうちのいずれかの表面に少なくとも1層の無機物被膜および／または少なくとも1層の有機物被膜を有する塗装基材の各単独材料、これらのうちの少なくとも2つを組み合わせる複合材料、および、これらのうちの少なくとも2つを積層してなる積層材料からなる群より選ばれていることがより好ましい。

【0013】前記塗装基材が表面に有する前記被膜はプライマー層であってもよい。本発明の機能性無機塗料および機能性塗装品は、前記機能性無機塗料の厚さ1μm以下の塗布硬化被膜を少なくとも一部に装備させることにより、下記の用途に用いられることが好ましい。建物関連部材(たとえば、ガラス等)、建物用門およびそれに用いるための部材(たとえば、門柱等)、建物用塀およびそれに用いるための部材、窓(たとえば、採光窓等)およびそれに用いるための部材(たとえば、窓枠等)、自動車、機械装置、道路周辺部材(特に交通標識)、広告塔、屋外または屋内用照明器具およびそれに用いるための部材(たとえば、ガラス、樹脂、金属およびセラミックスからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の材料からなる部材等)。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の機能性無機塗料に含まれるシリコーンレジン、4官能加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物を含む4官能シリコーンレジンであり、バインダー樹脂および造膜成分として用いられる

とともに、機能性無機塗料の塗布硬化被膜に水濡れ性を付与して同被膜に防曇性、雨水洗浄による防汚性等をもたらす成分である。

【0015】4官能シリコーンレジン、4官能加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合物を含むものであれば、その形態は特に限定はされず、たとえば、溶液状のものでも分散液状のもの等でも構わない4官能シリコーンレジンの原料として用いられる4官能加水分解性オルガノシランは、前記一般式(1)で表されるものが用いられる。

【0016】一般式(1)中のXとしては、同一または異種の加水分解性基であれば、特に限定はされないが、たとえば、アルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよび塗料を調製しやすいことから、アルコキシ基が好ましい。前記4官能加水分解性オルガノシランの具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、4官能性の、アルコキシシラン類、アセトキシシラン類、オキシムシラン類、エノキシシラン類、アミノシラン類、アミノキシシラン類、アミドシラン類等が挙げられる。これらの中でも、入手の容易さおよび塗料を調製しやすいことから、アルコキシシラン類が好ましい。

【0017】4官能性アルコキシシラン類の具体例としては、特に限定はされないが、たとえば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ*n*-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン等のテトラアルコキシシランが挙げられる。さらに、一般にシランカップリング剤と呼ばれるオルガノシラン化合物もアルコキシシラン類に含まれる。

【0018】4官能加水分解性オルガノシランは、1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。4官能シリコーンレジン、たとえば、4官能加水分解性オルガノシランを適当な溶剤で希釈し、そこに硬化剤としての水および必要に応じて触媒(たとえば、塩酸、酢酸、ハロゲン化シラン、クロロ酢酸、クエン酸、安息香酸、ジメチルマロン酸、蟻酸、プロピオン酸、グルタル酸、グリコール酸、マレイン酸、マロン酸、トルエンスルホン酸、シュウ酸などの有機酸および無機酸等の1種または2種以上)等を必要量添加して(必要に応じ加温(たとえば、40~100℃)してもよい)、加水分解および重縮合反応を行わせてプレポリマー化させることにより調製することができる。その際、得られるプレポリマーの重量平均分子量(Mw)がポリスチレン換算で、好ましくは800以上、より好ましくは850以上、さらに好ましくは900以上になるように調整する。プレポリマーの分子量分布(重量平均分子量(Mw))が800より小さいときは、4官能シリコーンレジンの縮重合の際の硬化収縮が大きくて、硬化後に塗膜にクラックが発生しやすくなったりする傾向がある。

【0019】機能性無機塗料中、4官能シリコーンレジンの配合量は、塗料全量に対する全縮合化合物換算固形分として述べると、たとえば50重量%以下であり、好ましくは0.01~50重量%、より好ましくは0.05~40重量%、さらに好ましくは0.1~30重量%の割合である。配合量が上記好ましい範囲より少ないと、塗膜中の欠陥が多くなり、緻密な膜が得られない恐れがある。50重量%より多いと、クラックが発生しない程度に膜厚を薄くできなかつたり、塗料の貯蔵安定性が得られなかつたりする。

【0020】本発明の機能性無機塗料は、その塗布硬化被膜の硬度を高くし、平滑性と耐クラック性を改善する等の目的で、必要に応じて、フィラーとしてコロイダルシリカをも含むことができる。使用できるコロイダルシリカとしては、特に限定はされないが、たとえば、水分散性あるいはアルコール等の非水系の有機溶媒分散性コロイダルシリカが使用できる。一般に、このようなコロイダルシリカは、固形分としてのシリカを20~50重量%含有しており、この値からシリカ配合量を決定できる。また、水分散性コロイダルシリカを使用する場合、固形分以外の成分として存在する水は、後に示すように硬化剤として用いることができる。水分散性コロイダルシリカは、通常、水ガラスから作られるが、市販品として容易に入手することができる。また、有機溶媒分散性コロイダルシリカは、前記水分散性コロイダルシリカの水を有機溶媒と置換することで容易に調製することができる。このような有機溶媒分散性コロイダルシリカも水分散性コロイダルシリカと同様に市販品として容易に入手することができる。有機溶媒分散性コロイダルシリカにおいて、コロイダルシリカが分散している有機溶媒の種類は、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用してトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトンオキシム等も用いることができる。

【0021】コロイダルシリカは、前述の効果があるが、配合量が多すぎると、機能性無機塗料の硬化被膜が硬くなりすぎて同被膜のクラックの発生を招来する原因となる恐れがある。そのため、コロイダルシリカを用いる場合、その配合量は、たとえば、シリカ固形分として述べると、塗料全量に対し、好ましくは40重量%以下、より好ましくは35重量%以下、さらに好ましくは

30重量%以下の割合である。コロイダルシリカの配合量が上記範囲より多いと、クラックの発生を招来しやすくなる。

【0022】また、4官能加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合反応の際に用いられる硬化剤としては、水が用いられるが、この量としては、4官能加水分解性オルガノシラン中に含まれる加水分解性基(X)1モル当量当たり、水0.01~3.0モルが好ましく、0.3~1.5モルがさらに好ましい。4官能加水分解性オルガノシランの加水分解重縮合反応の際に用いられる希釈溶剤としては、コロイダルシリカの分散溶媒として前述した、メタノール、エタノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；およびジアセトンアルコール等を挙げることができ、これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上のものを使用することができる。これらの親水性有機溶媒と併用してトルエン、キシレン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトキシムなども例示することができる。

【0023】また、4官能シリコーンレジンのpHは3.8~6の範囲内に調整されていることが好ましい。pHがこの範囲内であれば、前記の分子量の範囲内で、安定して4官能シリコーンレジンを使用することができる。pHがこの範囲外であると、4官能シリコーンレジンの安定性が悪いので、塗料調製時からの使用できる期間が限られてしまう。ここで、pH調整方法は、特に限定されるものではないが、たとえば、4官能シリコーンレジンの原料混合時、pHが3.8未満となった場合は、たとえば、アンモニア等の塩基性試薬を用いて前記範囲内のpHに調整すればよく、pHが6を超えた場合も、たとえば、塩酸等の酸性試薬を用いて調整すればよい。また、pHによっては、分子量が小さいまま逆に反応が進まず、前記分子量範囲に到達させるのに時間がかかる場合は、4官能シリコーンレジン加熱して反応を促進してもよいし、酸性試薬でpHを下げて反応を進めた後、塩基性試薬で所定のpHに戻してもよい。

【0024】本発明の機能性無機塗料は、硬化触媒を含む必要はないが、4官能シリコーンレジンの縮合反応を促進することによって、塗布被膜の硬化を促進させる目的で必要に応じて、さらに硬化触媒を含むことができる。硬化触媒としては、特に限定はされないが、たとえば、アルキルチタン酸塩類；オクチル酸錫、ジブチル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジマレエート等のカルボン酸金属塩類；ジブチルアミン-2-ヘキソエート、ジメチルアミンアセテート、エタノールアミンアセテート等

のアミン塩類；酢酸テトラメチルアンモニウム等のカルボン酸第4級アンモニウム塩；テトラエチルペンタミン等のアミン類、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン等のアミン系シランカップリング剤；p-トルエンスルホン酸、フタル酸、塩酸等の酸類；アルミニウムアルコキシド、アルミニウムキレート等のアルミニウム化合物；酢酸リチウム、酢酸カリウム、蟻酸リチウム、蟻酸ナトリウム、リン酸カリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩；テトライソプロピルチタネート、テトラブチルチタネート、チタニウムテトラアセチルアセトネート等のチタニウム化合物；メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルモノクロロシラン等のハロゲン化シラン類等が挙げられる。しかし、これらの他に、4官能シリコーンレジンの縮合反応の促進に有効なものであれば特に制限はない。

【0025】本発明の機能性無機塗料が硬化触媒をも含む場合、その量は、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分に対し、好ましくは10重量%以下、より好ましくは8%以下である。10重量%を超えると、機能性無機塗料の貯蔵安定性を損なう可能性がある。本発明の機能性無機塗料は、低温加熱するか、あるいは、常温放置することにより、4官能シリコーンレジンの有する加水分解性基同士が縮合反応して硬化被膜を形成する。したがって、このような機能性無機塗料は、常温で硬化するときにも湿度の影響をほとんど受けない。また、加熱処理を行えば、縮合反応を促進して硬化被膜を形成することができる。本発明の機能性無機塗料に含まれる硬化促進剤は、塗膜の硬化（特に常温での硬化）を促進させるための成分である。このような硬化促進剤としては、特に限定はされないが、たとえば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫、酸化鉄、酸化ジルコニウム、酸化タングステン、酸化クロム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化ゲルマニウム、酸化鉛、酸化カドミウム、酸化銅、酸化バナジウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化ロジウム、酸化ニッケル、酸化レニウム等の金属酸化物の他、チタン酸ストロンチウム等が、硬化促進作用に加え、後述の光半導体としての光触媒作用も持つので好ましい。これらの中でも、上記金属酸化物が、実用的に容易に利用可能な点で好ましく、金属酸化物の中でも特に酸化チタンが、その硬化促進性能、光触媒性能、安全性、入手の容易さおよびコストの面で好ましい。なお、酸化チタンを硬化促進剤として用いる場合は、結晶型がアナターズ型（アナターゼ型）であるものを用いる方が、硬化促進性能および光触媒性能が最も強く、しかも長期間発現するとともに、硬化促進性能および光触媒性能がより短時間で発現する点で好ましい。

【0026】塗膜の透明性が必要とされる場合は、硬化

促進剤の平均一次粒子径が $50\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以下であることがさらに好ましい。硬化促進剤は、1種のみ用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0027】硬化促進剤は、粉末、微粒子粉末、溶液分散ゾル粒子等、塗料に分散可能なものであれば、いかなる形態のものでも構わないが、ゾル状、特に $\text{pH}7$ 以下のゾル状であれば、硬化がより短時間で進み、使用する上で利便性に優れる。ゾル状のものを使用する場合、分散媒は水でも有機溶媒でも構わないが、有機溶媒の方が塗料調製の点で好ましい。

【0028】さらに、硬化促進剤の原料となるものも、最終的に硬化促進剤の性質を示す物であれば、制限されない。前述した金属酸化物およびチタン酸ストロンチウムは、前述したように、硬化促進作用に加え、光半導体としての光触媒作用も持つ（以下、これらを硬化促進光半導体と称することがある）。光半導体は、紫外線を照射されると、活性酸素を発生すること（光触媒性）は公知である。活性酸素は、有機物を酸化、分解させることができるため、その特性を利用して、塗装品に付着したカーボン系汚れ成分（たとえば、自動車の排気ガス中に含まれるカーボン留分や、タバコのヤニ等）を分解する自己洗浄効果；アミン化合物、アルデヒド化合物に代表される悪臭成分を分解する消臭効果；大腸菌、黄色ブドウ球菌に代表される菌成分の発生を防ぐ抗菌効果；防カビ効果等を得ることができる。また、塗膜表面に付着した、水をはじく有機物等の汚れが光半導体の光触媒作用で分解除去されることにより、水に対する塗膜の濡れ性が向上して、防曇性や、雨水洗浄による防汚性等が得られるという効果もある。

【0029】さらには、光半導体には、光触媒作用による帯電防止機能もあり、この機能によっても防汚効果が得られる。硬化促進剤として前記硬化促進光半導体を用いる場合、それを含む機能性無機塗料の塗膜に光を照射すると、この塗膜に含まれる硬化促進光半導体の作用により、塗膜の表面抵抗値が下がることで帯電防止効果が発現されて塗膜表面がより汚れにくくなるとともに、硬化促進光半導体の硬化促進作用により硬化速度が上がって膜としての耐候性も上がる。硬化促進光半導体含有塗膜に光が照射されたとき、どのようなメカニズムで塗膜の表面抵抗値が下がったり塗膜の硬化が促進されたりするのかはまだ明確には確認されていないが、光照射により生成した電子とホールが作用することによるものと考えられる。

【0030】光半導体の表面に金属が担持されていると、硬化促進光半導体の光触媒効果と硬化促進効果がより高くなるので好ましい。そのメカニズムは、まだ明確には確認されていないが、硬化促進光半導体の表面に金属が担持されることにより硬化促進光半導体の電荷分離

が促進されて、電荷分離により生成した電子とホールの消失確立が小さくなることが関係していると考えられる。

【0031】硬化促進光半導体の表面に担持してよい金属としては、たとえば、銀、銅、鉄、ニッケル、亜鉛、白金、金、パラジウム、カドミウム、コバルト、ロジウム、ルテニウム等が、硬化促進光半導体の電荷分離をより促進させる点で好ましい。担持される金属は、1種のみでも2種以上でもよい。金属の担持量は、特に限定はされないが、たとえば、硬化促進光半導体に対し、 $0.1\sim 10$ 重量%であることが好ましく、 $0.2\sim 5$ 重量%であることがより好ましい。担持量が 0.1 重量%未満だと、担持効果が充分に得られない傾向があり、 10 重量%を超えて担持しても、効果はあまり増加せず、逆に変色や性能劣化等の問題が起きる傾向がある。

【0032】金属の担持方法としては、特に限定するわけではないが、浸漬法、含浸法、光還元法等が挙げられる。また、硬化促進光半導体を層間に担持した粘土架橋体を用いても良い。硬化促進光半導体を層間に導入することで、硬化促進光半導体が微粒子に担持されて光触媒性能および硬化促進効果が向上する。

【0033】機能性無機塗料中、硬化促進剤の配合量は、特に限定はされないが、たとえば、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計 100 重量部に対する硬化促進剤の重量部として述べると、硬化促進剤の表面に金属が担持されていない場合は、好ましくは $5\sim 80$ 重量部、より好ましくは $10\sim 50$ 重量部であり、硬化促進剤の表面に金属が担持されている場合は、好ましくは $2\sim 75$ 重量部、より好ましくは $5\sim 45$ 重量部である。硬化促進剤の配合量が上記範囲より少ないと、充分な硬化促進機能（特に常温での硬化促進機能）が得られにくくなる等の傾向があり、上記範囲より多いと、クラックが発生しやすくなる等、塗膜性能が低下する傾向がある。なお、硬化促進剤の表面に金属が担持されている場合の硬化促進剤の上記配合量は、担持金属を含めない量である。

【0034】本発明の機能性無機塗料は、必要に応じ、顔料、染料等の着色剤をさらに含むことにより、調色可能である。使用できる顔料としては、特に限定はされないが、たとえば、カーボンブラック、キナクリドン、ナフトールレッド、シアニンブルー、シアニングリーン、ハンザイエロー等の有機顔料；酸化チタン、硫酸バリウム、弁柄、複合金属酸化物等の無機顔料がよく、これらの群から選ばれる1種あるいは2種以上を組み合わせ使用しても差し支えない。顔料の分散は、特に限定はされず、通常の方法、たとえば、ダイソーミール、ペイントシェーカー等により顔料粉を直接分散させる方法等であり、その際、分散剤、分散助剤、増粘剤、カップリング剤等の使用が可能である。顔料の添加量は、顔料の種類により隠蔽性が異なるので特に限定はされないが、た

たとえば、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分100重量部に対して、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~70重量部である。顔料の添加量が5重量部未満の場合は隠蔽性が悪くなる傾向があり、80重量部を超えると塗膜の平滑性が悪くなることがある。

【0035】使用できる染料としては、特に限定はされないが、たとえば、アゾ系、アントラキノン系、インジゴイド系、硫化物系、トリフェニルメタン系、キサンテン系、アリザリン系、アクリジン系、キノイミン系、チアゾール系、メチン系、ニトロ系、ニトロソ系等の染料が挙げられる。これらの群から選ばれる1種あるいは2種以上を組み合わせ使用しても差し支えない。染料の添加量は、染料の種類により隠蔽性が異なるので特に限定はされないが、たとえば、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分100重量部に対して、好ましくは5~80重量部、より好ましくは10~70重量部である。染料の添加量が5重量部未満の場合は隠蔽性が悪くなる傾向があり、80重量部を超えると塗膜の平滑性が悪くなることがある。

【0036】なお、レベリング剤、金属粉、ガラス粉、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等も、本発明の効用に悪影響を与えない範囲内で機能性無機塗料に含まれていてもよい。機能性無機塗料は、取り扱いの容易さから必要に応じて各種有機溶媒で希釈して使用できるし、また、同有機溶媒で希釈したものであってもよい。有機溶媒の種類は、シリコーンレジン各成分の有する1価炭化水素基の種類、または、シリコーンレジン各成分の分子量の大きさ等に応じて適宜選定することができる。このような有機溶媒としては、特に限定はされないが、たとえば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール等の低級脂肪族アルコール類；エチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル等のエチレングリコール誘導体；ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等のジエチレングリコール誘導体；および、トルエン、キシレン、ヘキサン、ヘプタン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトオキシム、ジアセトンアルコール等を挙げることができる。これらからなる群より選ばれた1種もしくは2種以上を使用することができる。有機溶媒での希釈割合は特に制限はなく、必要に応じて希釈割合を適宜決定すれば良い。

【0037】機能性無機塗料を塗布する方法は、特に限定されるものではなく、たとえば、刷毛塗り、スプレー、浸漬（ディッピング）、ロール、フロー、カーテン、ナイフコート、スピニング等の通常の各種塗布方法を選択することができる。機能性無機塗料の塗膜の硬化方法については、公知の方法を用いればよく、特に限定はされない。また、硬化の際の温度も特に限定はされ

ず、所望される硬化被膜性能や光半導体の耐熱性等に応じて常温~加熱温度の広い範囲をとることができる。

【0038】機能性無機塗料から形成される塗布硬化被膜の厚みは、クラックや剥離が発生しないためには、たとえば、1 μ m以下程度であればよいが、塗膜の各種機能をより効果的に発揮させたり常温での硬化時間をより短くしたりするとともに、塗布硬化被膜が長期的に安定に密着、保持されるためには、0.001~1 μ mが好ましく、0.001~0.3 μ mがより好ましく、0.001~0.1 μ mがさらに好ましい。

【0039】本発明の機能性無機塗料が塗布される基材（本発明の機能性塗装品に用いられる基材でもある）としては、特に限定はされないが、たとえば、無機質基材、有機質基材、無機有機複合基材、および、これらのうちのいずれかの表面に少なくとも1層の無機物被膜および/または少なくとも1層の有機物被膜を有する塗装基材等が挙げられる。

【0040】無機質基材としては、特に限定はされないが、たとえば、金属基材；ガラス基材；ホーロー；水ガラス化粧板、無機質硬化体等の無機質建材；セラミックス等が挙げられる。金属基材としては、特に限定はされないが、たとえば、非鉄金属〔たとえば、アルミニウム（JIS-H4000等）、アルミニウム合金（ジュラルミン等）、銅、亜鉛等〕、鉄、鋼〔たとえば、圧延鋼（JIS-G3101等）、溶融亜鉛めっき鋼（JIS-G3302等）、（圧延）ステンレス鋼（JIS-G4304、G4305等）等〕、プリキ（JIS-G3303等）、その他の金属全般（合金含む）が挙げられる。

【0041】ガラス基材としては、特に限定はされないが、たとえば、ナトリウムガラス、パイレックスガラス、石英ガラス、無アルカリガラス等が挙げられる。前記ホーローとは、金属表面にガラス質のホーローぐすりを焼き付け、被覆したものである。その素地金属としては、たとえば、軟鋼板、鋼板、鋳鉄、アルミニウム等が挙げられるが、特に限定はされない。ホーローぐすりも通常のものを用いればよく、特に限定はされない。

【0042】前記水ガラス化粧板とは、たとえば、ケイ酸ソーダをスレートなどのセメント基材に塗布し、焼き付けた化粧板などを指す。無機質硬化体としては、特に限定はされないが、たとえば、繊維強化セメント板（JIS-A5430等）、窯業系サイディング（JIS-A5422等）、木毛セメント板（JIS-A5404等）、パルプセメント板（JIS-A5414等）、スレート・木毛セメント積層板（JIS-A5426等）、石膏ボード製品（JIS-A6901等）、粘土瓦（JIS-A5208等）、厚形スレート（JIS-A5402等）、陶磁器質タイル（JIS-A5209等）、建築用コンクリートブロック（JIS-A5406等）、テラゾ（JIS-A5411等）、プレストレ

ストコンクリートダブルTスラブ（JIS-A5412等）、ALCパネル（JIS-A5416等）、空洞プレストレストコンクリートパネル（JIS-A6511等）、普通煉瓦（JIS-R1250等）等の無機材料を硬化、成形させた基材全般を指す。

【0043】セラミックス基材としては、特に限定はされないが、たとえば、アルミナ、ジルコニア、炭化ケイ素、窒化ケイ素等が挙げられる。有機質基材としては、特に限定はされないが、たとえば、プラスチック、木、木材、紙等が挙げられる。プラスチック基材としては、特に限定はされないが、たとえば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ABS樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性もしくは熱可塑性プラスチック、および、これらのプラスチックをナイロン繊維等の有機繊維で強化した繊維強化プラスチック（FRP）等が挙げられる。

【0044】無機有機複合基材としては、特に限定はされないが、たとえば、上記プラスチックをガラス繊維、カーボン繊維等の無機繊維で強化した繊維強化プラスチック（FRP）等が挙げられる。前記塗装基材を構成する有機物被膜としては、特に限定はされないが、たとえば、アクリル系、アルキド系、ポリエステル系、エポキシ系、ウレタン系、アクリルシリコン系、塩化ゴム系、フェノール系、メラミン系等の有機樹脂を含むコーティング材の硬化被膜等が挙げられる。

【0045】前記塗装基材を構成する無機物被膜としては、特に限定はされないが、たとえば、シリコン樹脂等の無機樹脂を含むコーティング材の硬化被膜等が挙げられる。本発明の機能性無機塗料を基材に塗布する際に、基材の材質や表面状態によっては、そのまま本発明の機能性無機塗料を塗布すると密着性や耐候性が得にくい場合があるので、必要に応じ、基材の表面に、本発明の機能性無機塗料の塗布硬化被膜を形成させる前に予めプライマー層を形成させておいてもよい。プライマー層としては、有機、無機を問わず、特に限定はされないが、有機プライマー層の例としては、ナイロン樹脂、アルキド樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、有機変性シリコン樹脂（たとえば、アクリルシリコン樹脂等）、塩化ゴム樹脂、ウレタン樹脂、フェノール樹脂、ポリエステル樹脂およびメラミン樹脂からなる群の中から選ばれた少なくとも1種の有機樹脂を固形分として10重量%以上含有する有機プライマー組成物の硬化樹脂層等が挙げられ、無機プライマー層の例としては、シリコン樹脂等の無機樹脂を固形分として90重量%以上含有する無機プライマー組成物の硬化樹脂層等が挙げられる。

【0046】プライマー層の厚みは、特に限定はされないが、たとえば、0.1～50 μ mが好ましく、0.5～10 μ mがより好ましい。この厚みが薄すぎると密着性や耐候性が得られない恐れがあり、厚すぎると乾燥時

に発泡等の恐れがある。なお、表面に上記のような有機プライマー層および／または無機プライマー層を少なくとも1層有する基材は、前記塗装基材の範疇に含まれる。すなわち、前記塗装基材が表面に有する前記被膜は上記プライマー層であってもよいのである。

【0047】また、プライマー層には、必要に応じ、調色のために顔料、染料等の着色剤が含まれていてもよい。使用可能な着色剤としては、機能性無機塗料に添加可能なものとして前述したものが挙げられる。プライマー層への着色剤の配合量の好ましい数値範囲についても、前述の、機能性無機塗料の場合と同様である。ただし全縮合化合物換算固形分100重量部に対してではなくて、プライマー組成物全量中での全樹脂固形分100重量部に対して規定される。

【0048】基材の形態については、特に限定はされず、たとえば、フィルム状、シート状、板状、繊維状等が挙げられる。また、基材は、これらの形状の材料の成形体、または、これらの形状の材料もしくはその成形体の少なくとも1つを一部に備えた構成体等であってもよい。基材は、上述した各種材料単独からなるものでもよいし、上述した各種材料のうちの少なくとも2つを組み合わせてなる複合材料または上述した各種材料のうちの少なくとも2つを積層してなる積層材料でもよい。

【0049】本発明の機能性無機塗料および機能性塗装品は、造膜成分であるシリコンレジンとして4官能のもののみを用いているため、防曇性、防汚性、耐候性、耐久性、塗膜強度等に優れた機能を発揮するとともに、硬化促進剤を用いているため、塗膜の硬化が短時間で進行して塗膜の耐候性が高まる。そのため、機能性無機塗料の厚さ1 μ m以下の塗布硬化被膜を各種材料または物品の少なくとも一部に装備させることにより、たとえば、下記の用途に好適に用いることができる。

【0050】建物関連の部材または物品、たとえば、外装材（たとえば、外壁材、平板瓦・日本瓦・金属瓦等の瓦等）、塩ビ雨とい等の樹脂製雨とい・ステンレス雨とい等の金属製雨とい等の雨とい、門およびそれに用いるための部材（たとえば、門扉・門柱・門塀等）、フェンス（塀）およびそれに用いるための部材、ガレージ扉、ホームテラス、ドア、柱、カーポート、駐輪ポート、サインポスト、宅配ポスト、配電盤・スイッチ等の配線器具、ガスメーター、インターホン、テレビドアホン本体およびカメラレンズ部、電気錠、エントランスポール、縁側、換気扇吹き出し口、建物用ガラス等；窓（たとえば、採光窓、天窗、ルーバー等の開閉窓等）およびそれに用いるための部材（たとえば、窓枠、雨戸、ブラインド等）、自動車、鉄道車両、航空機、船舶、機械装置、道路周辺部材（たとえば、防音壁、トンネル内装板、各種表示装置、ガードレール、車止め、高欄、交通標識の標識板および標識柱、信号機、ポストコーン等）、広告塔、屋外または屋内用照明器具およびそれに用いるため

の部材（たとえば、ガラス、樹脂、金属およびセラミックスからなる群の中から選ばれた少なくとも1種の材料からなる部材等）、太陽電池用ガラス、農業用ビニールおよびガラスハウス、エアコン用室外機、VHF・UHF・BS・CS等のアンテナ等。

【0051】なお、本発明の機能性無機塗料を上記の各種材料または物品の少なくとも一部に直接塗布し、硬化させてもよいが、これに限定されず、たとえば、本発明の機能性無機塗料をフィルム基材の表面に塗布し、硬化させてなる機能性フィルムを上記の各種材料または物品の少なくとも一部に貼るようにしてもよい。このようなフィルムの基材の材質としては、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（PET）樹脂、ポリブチレンテレフタレート（PBT）樹脂、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、ポリプロピレン（PP）樹脂およびそれらの複合樹脂等の樹脂が挙げられるが、特に限定はされない。

【0052】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を詳細に説明する。実施例及び比較例中、特に断らない限り、「部」はすべて「重量部」を、「%」はすべて「重量%」を表す。また、分子量はGPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）により、測定機種として東ソー（株）のHLC8020を用いて、標準ポリスチレンで検量線を作成し、その換算値として測定したものである。なお、本発明は下記実施例に限定されない。

＜実施例1＞テトラエトキシシラン140部に、酸性コロイダルシリカであるイソプロパノール分散オルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業（株）製、固形分30%）90部、希釈溶媒としてメチルアルコール200部を混合し、更に、水90部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で5時間加熱することにより、反応生成物である加水分解重縮合物の重量平均分子量（Mw）を1900に調整して加水分解重縮合物のアルコール溶液を得た。

【0053】加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件：

- ・〔水〕／〔加水分解性基X〕モル比 1.86
- ・重量平均分子量 1900
- ・全縮合化合物換算固形分 12.9%

この溶液に、硬化促進剤として酸化チタンゾル（触媒化成（株）製酸化チタンゾル：商品名「クイーンタイタニック11-1020G」）を、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100部に対し、硬化促進剤が20部になる量添加混合することにより、機能性無機塗料（1）を得た。

【0054】この機能性無機塗料（1）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（1）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は

0.1μmであった。

＜実施例2＞実施例1において、硬化促進剤として、酸化チタンゾルの代わりに酸化チタン粉末（石原産業（株）製酸化チタン：商品名「ST-01」）を同じ量用いたこと以外は実施例1と同様にして機能性無機塗料（2）を得た。

【0055】この機能性無機塗料（2）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（2）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例3＞実施例1において、硬化促進剤として、酸化チタンゾルの代わりに白金を担持した酸化チタンを同じ量用いたこと以外は実施例1と同様にして機能性無機塗料（3）を得た。

【0056】なお、白金担持は、酸化チタン粉末（石原産業（株）製酸化チタン：商品名「ST-01」）に光電着法で行い、酸化チタンに対して0.5%担持した。次に、機能性無機塗料（3）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（3）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例4＞実施例1において、テトラエトキシシランの代わりにテトラメトキシシランを同量用いたこと以外は実施例1と同様の作業を行って機能性無機塗料（4）を得た。

【0057】ただし、この塗料の作製工程における加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件は下記の通りであった。

- ・〔水〕／〔加水分解性基X〕モル比 1.86
- ・重量平均分子量 3000
- ・全縮合化合物換算固形分 15.7%

次に、機能性無機塗料（4）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（4）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例5＞テトラエトキシシラン130部に、酸性コロイダルシリカであるイソプロパノール分散オルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業（株）製、固形分30%）60部、希釈溶媒としてメタノール200部を混合し、更に、水120部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で5時間加熱することにより、反応生成物である加水分解重縮合物の重量平均分子量（Mw）を3100に調整して加水分解重縮合物のアルコール溶液を得た。

【0058】加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件：

- ・〔水〕／〔加水分解性基X〕モル比 2.67

- ・重量平均分子量 3100
- ・全縮合化合物換算固形分 10.9%

この溶液に、硬化促進剤として酸化チタンゾル（触媒化成（株）製酸化チタンゾル：商品名「クィンタイタニック11-1020G」）を、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100部に対し、硬化促進剤が20部になる量添加混合することにより、機能性無機塗料（5）を得た。

【0059】この機能性無機塗料（5）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（5）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例6＞実施例5において、硬化促進剤として用いた酸化チタンゾルの添加量を2部に変更したこと以外は実施例5と同様にして機能性無機塗料（6）を得た。

【0060】この機能性無機塗料（6）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（6）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例7＞実施例5において、硬化促進剤として用いた酸化チタンゾルの添加量を80部に変更したこと以外は実施例5と同様にして機能性無機塗料（7）を得た。

【0061】この機能性無機塗料（7）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（7）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例8＞実施例5において、基材としてガラス基板の代わりにアルミ基板を用いたこと以外は実施例5と同様の作業を行って機能性塗装品（8）を得た。

＜実施例9＞実施例5において、基材としてガラス基板の代わりにアクリル基板を用いたこと以外は実施例5と同様の作業を行って機能性塗装品（9）を得た。

＜実施例10＞実施例5において、光半導体として用いた酸化チタンゾルの添加量を5部に変更したこと以外は実施例5と同様にして機能性無機塗料（10）を得た。

【0062】この機能性無機塗料（10）を、アセトンで洗浄したアルミ基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（10）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例11＞テトラエトキシシラン170部に、酸性コロイダルシリカであるイソプロパノール分散オルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業（株）製、固形分30%）50部、希釈溶媒としてメタノール100部を混合し、更に、水180部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で5時間加熱することにより、反応生成物である加水分解重縮合物

の重量平均分子量（Mw）を3600に調整して加水分解重縮合物のアルコール溶液を得た。

【0063】加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件：

- ・〔水〕／〔加水分解性基X〕モル比 3.06
- ・重量平均分子量 3600
- ・全縮合化合物換算固形分 12.8%

この溶液に、硬化促進剤として酸化チタンゾル（石原産業（株）製酸化チタンゾル：商品名「STS-01」）を、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100部に対し、硬化促進剤が20部になる量添加混合することにより、機能性無機塗料（11）を得た。

【0064】この機能性無機塗料（11）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（11）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例12＞テトラエトキシシラン100部に、酸性コロイダルシリカであるイソプロパノール分散オルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業（株）製、固形分30%）90部、希釈溶媒としてイソプロパノール100部を混合し、更に、水200部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で5時間加熱することにより、反応生成物である加水分解重縮合物の重量平均分子量（Mw）を6000に調整して加水分解重縮合物のアルコール溶液を得た。

【0065】加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件：

- ・〔水〕／〔加水分解性基X〕モル比 5.78
- ・重量平均分子量 6000
- ・全縮合化合物換算固形分 11.4%

この溶液に、硬化促進剤として酸化チタンゾル（石原産業（株）製酸化チタンゾル：商品名「STS-01」）を、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計100部に対し、硬化促進剤が20部になる量添加混合することにより、機能性無機塗料（12）を得た。

【0066】この機能性無機塗料（12）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（12）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1μmであった。

＜実施例13＞テトラエトキシシラン100部に、酸性コロイダルシリカであるイソプロパノール分散オルガノシリカゾル（商品名「OSCAL1432」、触媒化成工業（株）製、固形分30%）60部、希釈溶媒としてイソプロパノール100部を混合し、更に、水60部を添加し、攪拌した。得られた液を60℃恒温槽中で5時間加熱することにより、反応生成物である加水分解重縮

合物の重量平均分子量 (Mw) を 1800 に調整して加水分解重縮合物のアルコール溶液を得た。

【0067】加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件:

- ・ [水] / [加水分解性基 X] モル比 1.73
- ・ 重量平均分子量 1800
- ・ 全縮合化合物換算固形分 14.6%

この溶液に、硬化促進剤として酸化チタンゾル (触媒化成 (株) 製酸化チタンゾル: 商品名「クィーンタイタニック 11-1020G」) を、塗料全量中での全縮合化合物換算固形分と全硬化促進剤成分との合計 100 部に対し、硬化促進剤が 20 部になる量添加混合することにより、機能性無機塗料 (13) を得た。

【0068】この機能性無機塗料 (13) を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で 150 時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (13) を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は 0.1 μm であった。

<実施例 14> 実施例 13 において、塗膜の硬化後の膜厚を 1.0 μm に変更したこと以外は実施例 13 と同様の作業を行って機能性塗装品 (14) を得た。

<実施例 15> 実施例 13 において、塗装法をスピコート塗装法に変更して塗膜の硬化後の膜厚を 0.01 μm に変更したこと以外は実施例 13 と同様の作業を行って機能性塗装品 (15) を得た。

<実施例 16> 実施例 13 において、塗装法をスピコート塗装法に変更して塗膜の硬化後の膜厚を 0.05 μm に変更したこと以外は実施例 13 と同様の作業を行って機能性塗装品 (16) を得た。

<実施例 17> 実施例 13 において、塗膜の硬化後の膜厚を 0.03 μm に変更したこと以外は実施例 13 と同様の作業を行って機能性塗装品 (17) を得た。

<実施例 18> 実施例 13 において、機能性無機塗料 (13) に顔料 (石原産業 (株) 製白色顔料) を塗料全量中での全縮合化合物換算固形分 100 部に対して 45 部添加することにより、機能性無機塗料 (18) を得た。

【0069】この機能性無機塗料 (18) をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で 150 時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (18) を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は 0.1 μm であった。

<比較例 1> 実施例 1 において、硬化促進剤を全く用いないこと以外は実施例 1 と同様にして比較用機能性無機塗料 (1) を得た。

【0070】この比較用機能性無機塗料 (1) をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で 150 時間乾燥硬化させることにより、比較用機能性塗装品 (1) を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は 0.1 μm であった。

<実施例 19> トヨタスプリンター (自動車; 平成 2 年式) のボンネットをアセトンで充分洗浄した後、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.05 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (19) を得た。

<実施例 20> 松下電工 (株) 本館 (建物; 大阪府門真市) 南面の一部 (10 m^2) をフッ酸で洗浄した後、アセトンでさらに充分洗浄した後、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.1 μm になるように塗布し、外気温下約 20℃ で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (20) を得た。

<実施例 21> 松下電工 (株) 大阪門真敷地内の研究所建物の屋上に設置した松下電工 (株) 製採光窓 (型式 MWT2025JH) の一部に、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.1 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (21) を得た。

<実施例 22> 松下電工 (株) 大阪門真敷地内の中間実験室にあるドラフトの全面ガラスの一部 (約 250 cm^2) に、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.1 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (22) を得た。

<実施例 23> 松下電工 (株) 大阪門真敷地内の大きさ 600 $\text{mm}\phi$ 、高さ 1200 mm の進入禁止の道路標識の一部 (約 1400 cm^2) に、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.5 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (23) を得た。

<実施例 24> 松下電工 (株) 大阪門真敷地内の建物の窓ガラス (1 m^2 、厚み 6 mm) の窓ガラスに、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 1.0 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (24) を得た。

<実施例 25> 松下電工 (株) 大阪門真敷地内の正門に設置した道路照明器具 (型式 YA32020) の全面ガラス、ポール、器具の一部に、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.1 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (25) を得た。

<実施例 26> 松下電工 (株) 大阪門真敷地内の社内食堂の厨房内に設置した富士型蛍光灯器具 (型式 FA22063) の反射板の一部に、実施例 18 で得られた機能性無機塗料 (18) をスプレー塗装法で硬化塗膜厚 0.1 μm になるように塗布し、室温下で一昼夜乾燥硬化させることにより、機能性塗装品 (26) を得た。

<実施例 27> 実施例 1 において、硬化促進剤として、

酸化チタンゾルの代わりにチタン酸ストロンチウム（フルウチ化学（株）製試薬）を同じ量用いたこと以外は実施例 1 と同様にして機能性無機塗料（27）を得た。

【0071】この機能性無機塗料（27）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（27）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜実施例 28＞実施例 1 において、硬化促進剤として、酸化チタンゾルの代わりに、酸化チタン（石原産業（株）製、商品名「ST-01」）と酸化亜鉛（ナカライテスク（株）製、商品名「試薬 ZnO」）との重量比 1 : 1 混合物を同じ量用いたこと以外は実施例 1 と同様にして機能性無機塗料（28）を得た。

【0072】この機能性無機塗料（28）を、アセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（28）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜実施例 29＞実施例 1 において、テトラエトキシシランの代わりにテトラ n-プロポキシシランを同量用いたこと以外は実施例 1 と同様の作業を行って機能性無機塗料（29）を得た。

【0073】ただし、この塗料の作製工程における加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件は下記の通りであった。

- ・〔水〕／〔加水分解性基 X〕モル比 2.36
- ・重量平均分子量 1500
- ・全縮合化合物換算固形分 11.3%

この機能性無機塗料（29）をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（29）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜実施例 30＞実施例 1 において、コロイダルシリカを全く用いず、その代わりに0.1N-HClを10部用いたこと以外は実施例 1 と同様の作業を行って機能性無機塗料（30）を得た。

【0074】ただし、この塗料の作製工程における加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件は下記の通りであった。

- ・〔水〕／〔加水分解性基 X〕モル比 2.06
- ・重量平均分子量 2000
- ・全縮合化合物換算固形分 7.61%

この機能性無機塗料（30）をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（30）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜実施例 31＞実施例 1 において、テトラエトキシシラ

ンの使用量を350部に変更したこと以外は実施例 1 と同様の作業を行って機能性無機塗料（31）を得た。

【0075】ただし、この塗料の作製工程における加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件は下記の通りであった。

- ・〔水〕／〔加水分解性基 X〕モル比 1.86
- ・重量平均分子量 2000
- ・全縮合化合物換算固形分 48%

この機能性無機塗料（31）をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（31）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜実施例 32＞アセトン洗浄したガラス板の表面にエポキシ系プライマー（イサム塗料（株）：商品名「E-1プライマー」）を約10 μm の膜厚で塗装した後、実施例 1 で得られた機能性無機塗料（1）を硬化膜厚が0.1 μm になるようにスプレー塗装法により塗布し、次いで室温下で150時間乾燥硬化させることにより、機能性塗装品（32）を得た。

＜比較例 2＞実施例 1 において、硬化促進剤の添加量を1部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして比較用機能性無機塗料（2）を得た。

【0076】この比較用機能性無機塗料（2）をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、比較用機能性塗装品（2）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜比較例 3＞実施例 1 において、硬化促進剤の添加量を85部に変更したこと以外は実施例 1 と同様にして比較用機能性無機塗料（3）を得た。

【0077】この比較用機能性無機塗料（3）をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温下で150時間乾燥硬化させることにより、比較用機能性塗装品（3）を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μm であった。

＜比較例 4＞実施例 1 において、塗膜の硬化後の膜厚を3 μm に変更したこと以外は実施例 1 と同様の作業を行って比較用機能性塗装品（4）を得た。

＜比較例 5＞実施例 1 において、テトラエトキシシランの使用量を400部に変更したこと以外は実施例 1 と同様の作業を行って比較用機能性無機塗料（5）を得た。

【0078】ただし、この塗料の作製工程における加水分解重縮合物のアルコール溶液の調製条件は下記の通りであった。

- ・〔水〕／〔加水分解性基 X〕モル比 0.65
- ・重量平均分子量 2500
- ・全縮合化合物換算固形分 60%

この比較用機能性無機塗料（5）をアセトンで洗浄したガラス基板にスプレー塗装法により塗布し、塗膜を室温

下で150時間乾燥硬化させることにより、比較用機能性塗装品(5)を得た。なお、塗膜の硬化後の膜厚は0.1 μ mであった。

【0079】以上のようにして得られた塗料および塗装品の性能を次のような方法で評価した。

<評価方法>

(塗膜性能) : JIS-K5400に記載された煮沸試験により評価した。

【0080】(水に対する濡れ性) : 水と硬化被膜との

接触角を測定することにより評価した。接触角の測定は、0.2ccの蒸留水を塗膜表面に滴下した後、拡大カメラで観察することにより行った。

(物品などに塗装したものの評価) : 塗装してから3ヶ月経過後の塗装部と未塗装部の汚れ方の違いで評価した。結果を表1～2に示す。

【0081】

【表1】

例番号	塗膜性能 (沸騰水試験)	接触角 (度)	例番号	塗膜性能 (沸騰水試験)	接触角 (度)
実施例 1	外観変化なし	≤ 10	実施例 17	外観変化なし	≤ 10
実施例 2	外観変化なし	≤ 10	実施例 18	外観変化なし	≤ 10
実施例 3	外観変化なし	≤ 10	実施例 27	外観変化なし	≤ 10
実施例 4	外観変化なし	≤ 10	実施例 28	外観変化なし	≤ 10
実施例 5	外観変化なし	≤ 10	実施例 29	外観変化なし	≤ 10
実施例 6	外観変化なし	≤ 10	実施例 30	外観変化なし	≤ 10
実施例 7	外観変化なし	≤ 10	実施例 31	外観変化なし	≤ 10
実施例 8	外観変化なし	≤ 10	実施例 32	外観変化なし	≤ 10
実施例 9	外観変化なし	≤ 10			
実施例 10	外観変化なし	≤ 10			
実施例 11	外観変化なし	≤ 10			
実施例 12	外観変化なし	≤ 10			
実施例 13	外観変化なし	≤ 10			
実施例 14	外観変化なし	≤ 10			
実施例 15	外観変化なし	≤ 10			
実施例 16	外観変化なし	≤ 10			

【0082】

【表2】

例番号	塗膜性能 (沸騰水試験)	接触角 (度)
比較例 1	剥離	——
比較例 2	剥離	——
比較例 3	剥離	——
比較例 4	剥離	——
比較例 5	剥離	——

【0083】実施例19～26については、いずれも未塗装部に比較して塗装部での汚れ付着がほとんど見られなかった。

【0084】

【発明の効果】本発明の機能性無機塗料は、シリコンレジンとして4官能のもののみを含むにも関わらず、その濃度が薄いため、製膜しやすいとともに、クラックが生じにくい程度に薄い膜を形成可能である。また、硬化促進剤を含むため、塗膜の硬化時間が短くなるので、塗膜としての耐候性も高いものになり、しかも傷つきにくくなる。この硬化促進効果は、硬化促進剤を用いない場合と比べて、特に常温において顕著である。本発明の塗料は、無機系の塗料であるため、硬化促進剤の添加により塗膜性能が損なわれることが少ない。シリコンレジンとしては4官能のもののみが含まれるため、形成された塗布硬化被膜は、防曇性、防汚性、耐候性、耐久性、塗膜強度等の機能に優れる。また、様々な色に調色可能である。

【0085】本発明の機能性無機塗料は、それに含まれ

る樹脂と硬化促進剤との割合を変えることにより、用途に応じて、各種機能性や、硬化性能、塗膜特性等をコントロールすることができる。本発明の機能性無機塗料は、加熱硬化だけでなく、常温硬化も可能かつ速いため、広い乾燥硬化条件範囲あるいは温度範囲での使用が可能である。従って、熱を均等にかけにくい形状を持つ基材、大きな寸法を持つ基材または耐熱性に劣る基材等に対しても塗装ができるのみでなく、屋外等で塗装作業を行ったりする場合等のように熱をかけにくい場合や、硬化に長い時間をかけられない場合でも塗装できることから、その産業的価値が高い。

【0086】本発明の機能性塗装品は、上記機能性無機塗料の塗布硬化被膜を基材の表面に備えたものであるため、防曇性、防汚性、塗膜強度等の機能に優れるとともに、硬化促進剤を用いない場合と比べて特に常温での塗膜の硬化時間が短くてすむ。また、硬化促進剤の添加により塗膜性能が損なわれることが少なく、耐候性、耐久性等にも優れ、傷つきにくい。上記塗布硬化被膜の厚みは、前記特定範囲内にあって薄いものであるため、クラックが発生しにくい。また、様々な色に調色可能な上記機能性無機塗料を用いて製造できるので、デザイン性も高く、使用範囲が広い。

【0087】本発明の機能性塗装品は、その製造に用いられる機能性無機塗料に含まれる樹脂と硬化促進剤との割合を変えることにより、用途に応じて、各種機能性や、硬化性能、塗膜特性等をコントロールすることができる。本発明の機能性塗装品は、加熱硬化だけでなく常温硬化も可能かつ速い上記機能性無機塗料を用いて製造することができるため、広い乾燥硬化条件範囲あるいは温度範囲で製造できる。従って、熱を均等にかけにくい形状を持つ基材、大きな寸法を持つ基材または耐熱性に劣る基材等をも用いることができ、また、屋外等のように熱をかけにくい作業現場や、硬化に長い時間をかけられない場所でも製造できることから、その産業的価値が高い。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶C 0 9 D 5/00
7/12

識別記号

F I

C 0 9 D 5/00 Z
7/12 Z